

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-007332  
 (43)Date of publication of application : 14.01.1986

(51)Int.Cl. C08G 75/02

(21)Application number : 59-126725 (71)Applicant : KUREHA CHEM IND CO LTD  
 (22)Date of filing : 20.06.1984 (72)Inventor : IIZUKA HIROSHI

IWASAKI TAKAO  
 KATSUTO TAKAYUKI  
 SHIIKI YOSHIYA

## (54) PRODUCTION OF HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYARYLENE SULFIDE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a polyarylene sulfide having high molecular weight, economically, by reacting an alkali metal sulfide with a dihalo-aromatic compound in two steps, and drastically changing the amount of existing water and the polymerization temperature between the former polymerization stage and the latter polymerization stage.

**CONSTITUTION:** 1mol of an alkali metal sulfide (e.g. lithium sulfide) and 0.9W 1.1mol of a dihaloaromatic compound (e.g. p-dichlorobenzene) are polymerized in an organic amide solvent (e.g. N-methylpyrrolidone) in the presence of 0.5W 2.4mol of water at 180W235° C until the conversion of the dihaloaromatic compound reaches 50W98mol%. A polyarylene sulfide having a melt-viscosity of 5W 300 poise can be produced by this process. Water is added to the polymerization slurry to attain a water-content of 2.5W7mol per 1mol of the alkali metal sulfide, and the polymerization is continued by raising the temperature of the system to 245W290° C to obtain a polyarylene sulfide having a melt-viscosity of ≥1,000 poise.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑪ 特許公報 (B2) 昭63-33775

⑫ Int. Cl. 4

C 08 G 75/02

識別記号

NTX

序内整理番号

8016-4J

⑬ ⑭ 公告 昭和63年(1988)7月6日

発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 高分子量ポリアリーレンスルフィドの製造法

⑯ 特願 昭59-126725

⑯ 公開 昭61-7332

⑯ 出願 昭59(1984)6月20日

⑯ 昭61(1986)1月14日

⑰ 発明者 飯塚 洋 福島県いわき市錦町落合1-6

⑰ 発明者 岩崎 隆夫 福島県いわき市金山町朝日台119

⑰ 発明者 甲藤 卓之 福島県いわき市中岡町1の1の5

⑰ 発明者 椎木 善彌 福島県いわき市錦町落合28-1

⑯ 出願人 吳羽化学工業株式会社 東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号

⑯ 代理人 弁理士 佐藤 一雄 外2名

審査官 鈴木 紀子

⑯ 参考文献 特開 昭59-98133 (JP, A) 特公 昭57-334 (JP, B2)

1

2

## ⑰ 特許請求の範囲

1 有機アミド溶媒中でアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させてポリアリーレンスルフィドを得る方法において、この反応を少なくとも下記の二段階で行なうことを特徴とする、溶融粘度が1000ポイズ以上のポリアリーレンスルフィドの製造法（ただし、本発明において溶融粘度は310°Cで剪断速度200(秒)<sup>-1</sup>で測定したものである）。

(1) アルカリ金属硫化物1モル当たり0.5~2.4モルの水が存在する状態で、180~235°Cの温度で反応を行なつて、溶融粘度5~300ポイズのポリアリーレンスルフィドをジハロ芳香族化合物の転化率50~98モル%で生成させる工程、

(2) アルカリ金属硫化物1モル当たり2.5~7.0モルの水が存在する状態となるように水を添加すると共に245~290°Cの温度に昇温して、溶融粘度が充分上昇するまで上記の反応を継続する工程。

## 発明の詳細な説明

## 発明の背景

## 技術分野

本発明は、高分子量のポリアリーレンスルフィド（以下、PASという）を製造する方法に関する。さらに具体的には、本発明は、アルカリ金属

硫化物とジハロ芳香族化合物との反応の実施の仕方に主要な特徴を有するPASの製造法に関する。

近年、電子機器部材、自動車部品などとしてますます高い耐熱性の熱可塑性樹脂が要求されてきている。

PASもその要求に応え得る樹脂としての性質を有しているが、このポリフェニレンスルフィドに代表されるPASは分子量の充分高いものが得られ難いという事情があるために、フィルム、シート、繊維などに成形加工するのが極めて難かしいということやその成形物が極めて脆弱であるという大きな問題点があつた。

本発明はこれらの問題点を解決すべく顕著に高分子量のPASを安価に製造する方法を提供するものである。

## 従来技術

PASの代表的な製造方法としては、N-メチルピロリドン等の有機アミド溶媒中でジハロ芳香族化合物と硫化ナトリウムとを反応させる方法が

20 特公昭45-3368号公報に開示されている。しかし、この方法で製造されたPASは分子量および溶融粘度が低くて、フィルム、シート、繊維などには成形加工することが困難であつた。

このようなところから、高重合度のPASを得るために、上記の方法を改善した方法が種々提案

されている。最も代表的な特公昭52-12240号公報記載のものでは、上記反応系に重合助剤としてアルカリ金属カルボン酸塩を用いている。この方法によれば重合助剤の添加量がアルカリ金属硫化物に対して等モル程度必要とされており、さらにより高重合度のPASを得るために種々の重合助剤のうちでも高価な酢酸リチウムや安息香酸ナトリウムを多量に使用することが必要であり、従つて結果的にPASの製造コストが増大して工業的に不利となると思われる。また、この方法では、重合反応後のPAS回収時の処理排水に多量の有機酸等が混入することになつて公害上の問題を生ずるおそれがあり、これを防止するためには多くの費用を必要とすることなど、経済的見地から大きな問題があると思われる。

単に溶融粘度ないし分子量が高ければよいのであれば、PASを軽度に酸化して架橋構造を導入する方法が利用できよう。しかし、この方法で得られる高分子量PASは線状性がないので、曳糸性および製膜性が不良である。

#### 発明の概要

#### 要 旨

本発明者らは上記の点に鑑み、溶融粘度が高くてもしかも線状のPASを、アルカリ金属カルボン酸塩等の重合助剤を使用することなしに、安価に製造する方法を見出すべくアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物との単純重合系での重合メカニズムを詳細に検討した結果、重合の諸条件中で特に共存水の量と重合温度とを重合前段と重合後段で顕著に異ならせることによつて、助剤を用いることなしに著しく高分子量のPASを製造することができるこことを思いがけずに見出して本発明に到達した。

すなわち、本発明による溶融粘度が1000ボイズ以上のポリアリーレンスルファイトの製造法は、有機アミド溶媒中でアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させてポリアリーレンスルファイトを得る方法において、この反応を少なくとも下記の二段階で行なうこと、を特徴とするものである。

- (1) アルカリ金属硫化物1モル当り0.5~2.4モルの水が存在する状態で、180~235°Cの温度で反応を行なつて、溶融粘度5~300ボイズのポリアリーレンスルファイトをジハロ芳香族化合物の

- (2) 転化率50~98モル%で生成させる工程、
- (2) アルカリ金属硫化物1モル当り2.5~7.0モルの水が存在する状態となるように水を添加すると共に245~290°Cの温度に昇温して、溶融粘度が充分上昇するまで上記の反応を継続する工程。

#### 効 果

本発明では、前段重合後に水を追加すると共に、温度を上昇させて所定の含水量と温度で後段重合を行なうことにより、前段重合をそのまま継続したのでは到底得られない1000ボイズ以上の高い溶融粘度を有するPASを得ることに成功したものである。この方法は、特別の助剤を必要としない極めて簡素なものであるため、助剤の使用に基く前記の諸問題は当然に存在せず、経済的にも優れている。得られるPASが高溶融粘度かつ線状であるため、一般成型品は勿論のこと、すぐれた繊維及びフィルムを得ることができる。

更に、本発明によれば、重合終了後PASは顆粒状で得られるため、分離、洗浄等の後処理も容易であると共に樹脂材料としてペレット化工程が不要であるという利点も得られる。すなわち、本発明のもう一つの特徴とも言ふべきことは、パール状のPASが得られることである。本発明の方法でも攪拌条件などが適切でないと非球状のものが得られることもあるが、多くの場合は得られるPASは非常に粒径のそろつた真球に近いパール状のものである。パール状PASの形成される状態を調べてみると、驚くべきことに、例えば特開昭59-1536号公報記載の重合完了後に注水し、冷却する方法などのように、重合終了後に反応系を冷却する過程で造粒されるのではなく、後段重合の比較的初期に溶融したPASがパール状に造粒され、この粒子内で反応が進んで溶融粘度が上るにつれて、粒子同志が融着しない程度にまで硬化し、いわば化学的な造粒であることがわかつた。このような知見は、従来未知であると思料されるものである。

これまで、PASの重合においては、重合系中に水が多量に存在すると加水分解等の望ましくない反応が起るとされており、系中の共存水量を減らすことに努力が払われてきた。通常は、高溶融粘度のPASを得るためにには、アルカリ金属硫化物1モル当り共存水1モル~2モルにおさえられ

ていた。本発明の方法のように、重合途中で生成PASの溶融粘度が極めて低い段階で多量の水を添加し、且つ重合温度を高めて更に重合を継続させる方法は未だかつて提案されていなかつた。共存水に対する当業者からのこれまでの考え方からすれば、本発明の方法はまさに画期的なものと言うことができる。

#### 発明の具体的説明

##### PASの製造

本発明によるPASの製造法は、アルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物との反応を特定の条件下で実施することからなるものである。

##### アルカリ金属硫化物

本発明で用いられるアルカリ金属硫化物には、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム、硫化セシウムおよびこれらの混合物が含まれる。これらのアルカリ金属硫化物は、水和物または水性混合物として、あるいは無水の形で、用いることができる。

これらのアルカリ金属硫化物の中では、硫化ナトリウムが最も安価であつて工業的には好ましい。

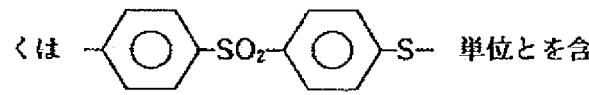
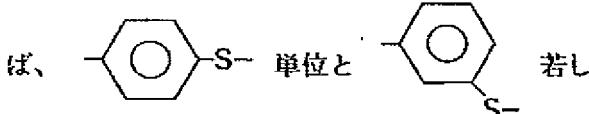
なお、アルカリ金属硫化物中に微量存在することがあるアルカリ金属重硫化物やアルカリ金属チオ硫化塩と反応するために、少量のアルカリ金属水酸化物を併用してこれら不純物を除去ないし硫化物への変換を計ることができる。

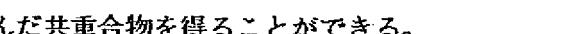
##### ジハロ芳香族化合物

本発明で使用されるジハロ芳香族化合物としては、例えば特開昭59-22926号公報に記載されているようなジハロ芳香族化合物があり得る。特に、p-ジクロルベンゼン、m-ジクロルベンゼン、2, 5-ジクロルトルエン、p-ジプロムベンゼン、1, 4-ジクロルナフタリン、1-メトキシ-2, 5-ジクロルベンゼン、4, 4'-ジクロルビフェニル、3, 5-ジクロル安息香酸、4, 4'-ジクロルフェニルエーテル、4, 4'-ジクロルジフェニルスルファン、4, 4'-ジクロルジフェニルスルフォキシド、4, 4'-ジクロルジフェニルケトンなどが好ましい。なかでも、p-ジクロルベンゼンに代表されるバラジハロベンゼンを主成分とするものが好ましい。

ジハロ芳香族化合物の適当な選択組合せによつて2種以上の異なる反応単位を含む共重合体を得

ることができる。例えば、p-ジクロルベンゼンとm-ジクロルベンゼン若しくはp, p'-ジクロルジフェニルスルファンとを組合せて使用すれば、



くは 

んだ共重合物を得ることができる。

なお、本発明によるPASは上記ジハロ芳香族化合物の重合体であるが、生成重合体の末端を形成させあるいは重合反応しない分子量を調節するためにはモノハロ化合物（必ずしも芳香族化合物でなくてもよい）を併用することも、分岐または架橋重合体を形成させるためにトリハロ以上のポリハロ化合物（必ずしも芳香族化合物でなくてもよい）を併用することも、可能である。これらのモノハロまたはポリハロ化合物が芳香族化合物である場合の具体例は、上記具体例のモノハロまたはポリハロ誘導体として当業者にとって自明であろう。具体的には、たとえば、ジクロルベンゼンに若干量のトリクロルベンゼンを組合せて使用すれば、分枝をもつたフェニレンスルフィド重合体を得ることができる。もつとも、繊維、フィルム等を得るには、PASは実質的に線状であることが好ましく、分枝の程度は少ないことが好ましい。

##### 重合溶媒

30 本発明の重合反応において使用する有機アミド溶媒（有機尿素を含む）としては、N-メチルピロリドン（NMP）、N-エチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルカプロラクタム、テトラメチル尿素、ヘキサメチルリん酸トリアミド等及びこれらの混合物をあげることができる。これらのうちでは、N-メチルピロリドンが特に好ましい。重合溶媒としての有機アミドは、非プロトン化合物であることが望ましい。

40 有機アミド溶媒の使用量は、アルカリ金属硫化物1モルあたり0.2～5リットルの範囲が好ましい。

##### 重合

###### (1) 定義

本発明による重合は、重合反応系に存在する水の量および反応温度に関して異なる少なくとも二段階で行なわれる。ここで、「少なくとも二段階」ということは、この二段階の組合せに基く本発明の効果が実現される限り、これらの二工程の前、後または中間に補助的な工程を附加してもよいことを意味するものである。

## (2) 前段重合

さて、本発明での第一の工程では、換言すれば前段重合では、アルカリ金属硫化物 1 モル当り、0.5 モル～2.4 モルの水を含む重合反応系で、180 ℃～235 ℃の温度で、重合反応系中のジハロ芳香族化合物の転化率が50モル%～98モル%になるまで重合を行なつて、溶融粘度 5 ～300 ポイズの PAS を得る（本発明において溶融粘度は310℃で剪断速度200(秒)<sup>-1</sup>で測定したものであることは前記したところである）。

実施に際しては、先ず、有機アミド溶媒に、望ましくは不活性ガス雰囲気下に、常温～130℃の範囲でアルカリ金属硫化物およびジハロ芳香族化合物を加えて、所定の温度に昇温して反応させる。ここで、アルカリ金属硫化物中の含有水量が所定の量より少ない場合には、必要量を添加補充する。多過ぎる場合には、当業者らにとつて公知の方法、すなわち、ジハロ芳香族化合物を添加する前に溶媒（およびアルカリ金属硫化物）を150 ℃から210 ℃程度まで昇温しながら常圧下に水の不要量を系外に追い出す。この際、水を除去し過ぎた場合には、不足分を添加補充すればよい。重合系の共存水量は仕込みアルカリ金属硫化物 1 モル当り、0.5 モル～2.4 モルの範囲である。特\*

$$\text{転化率} = \frac{\text{DHA仕込量(モル)} - \text{DHA残存量(モル)}}{\text{DHA仕込量(モル)} - \text{DHA過剰量(モル)}} \times 100$$

### (回) イ)の以外の場合

$$\text{転化率} = \frac{\text{DHA仕込量(モル)} - \text{DHA残存量(モル)}}{\text{DHA仕込量(モル)}} \times 100$$

前段重合から後段重合への切換え時点で、PASの溶融粘度は5 ポイズ以上かつ300 ポイズ以下であるべきである。10 ポイズ以上かつ200 ポイズ以下であれば、溶融粘度1000 ポイズ以上の高重合度のPASを得るのにより適している。5 ポイズ未満では後段重合時に共存水量を増すか重合温度を下げる必要があるので、重合系の分解および反応速度の低下が起り易い。300 ポイズを超える

\*に、1.0 モル～2.0 モルの範囲は高分子量のPASを得やすい。0.5 モル未満では生成PASの分解等望ましくない反応が起るし、一方2.4 モルを超過する場合にも重合速度が著しく小さくなつたり、系が分解したりするおそれがあるので、いずれも好ましくない。

前段重合は、180℃乃至235℃で行なわれる。温度が低すぎると速度が遅すぎるし、235℃をこえないと後段重合で1000 ポイズ以上のPASになりがたい。

ジハロ芳香族化合物の使用量はアルカリ金属硫化物 1 モル当り 0.9 モル～1.1 モルの範囲が望ましく、特に 0.98 モル～1.05 モルの範囲が高分子量の PAS 得るのに好ましい。0.9 モル未満または 1.1 モルを超過する場合は、加工に適した高粘度のPASを得難いので好ましくない。

前段重合の終点、すなわち前段重合から後段重合に切り換える時点は、系内のジハロ芳香族化合物の転化率が50モル%～98モル%に達した時点である。転化率が50モル%未満では後段重合の際分解等望ましくない反応が起る。逆に、転化率が98モル%を超過すると、後段重合を行なつても高重合度のPASを得難い。転化率85モル%～95モル%程度が、安定に高重合度のPASが得られるので好ましい。

ここで、ジハロ芳香族化合物の転化率は、以下の式で算出したものである。

(イ) ジハロ芳香族化合物 (DHAと略記する) をアルカリ金属硫化物よりモル比で過剰に添加した場合

と、共存水量を減らすか重合温度を上げる必要があり、それぞれポリマー収率の低下および重合系の分解が起るので好ましくない。

### (3) 後段重合

本発明での第二の重合では、換言すれば後段重合では、前段重合スラリーに水を添加して重合系中の全水量を仕込みアルカリ金属硫化物 1 モル当り 2.5 モル～7.0 モルにし、245℃～290℃に昇温し

て、重合を継続する。得られるPASの加工性上及びその成形物の物性上から、後段重合によつて溶融粘度1000ボイズ以上のPASが得られるまで重合を継続することが望ましい。

系中の全水量が2.5モル未満、または7.0モルを超過すると、生成PASの溶融粘度が低下する。特に、3.5モル～5.0モルの範囲で後段重合を行なうと、高溶融粘度のPASが得られ易いので好ましい。また、重合温度が245°C未満では低溶融粘度のPASしか得られない。一方、290°Cを越えると、生成PASや重合溶媒が分解するおそれがある。特に、250°C～270°Cの範囲が高溶融粘度のPASが得られ易いので好ましい。

本発明での後段重合段階は前段で生成したPASの單なる分別・冷却による造粒の工程ではなく、前段PASに著るしい溶融粘度の上昇を起させるためのものである。この際、重合反応によるPASの溶融粘度上昇の結果として、PASが固くなり、造粒も付隨的に起る。溶融粘度が5倍以上、特に10倍以上に上昇させることができ、この造粒の点からは好ましい。従つて、後段重合の重合時間はこの点から定まるのであり、具体的には0.5～20時間程度ということになる。重合時間が短かすぎると低溶融粘度のPASしか得られず、逆に長すぎても系の分解が起る。好ましい重合時間は1～15時間、特に好ましい重合時間は3～10時間、である。

前段重合から後段重合への切換えは、前段重合で得られたスラリーを別の反応容器に移して後段重合条件に服せることによつて行なつてもよいし、前段重合と後段重合とを同一の反応容器中で重合条件を変更することによつて行なつてもよい。水を添加する時期は前段重合後であり、水を添加すると共に245～290°Cの温度に昇温して上記の反応を継続する。水も添加すると共にといふことは、後段重合の温度に昇温する前か、昇温途中か、あるいは後段重合の温度に昇温した後のいずれであつてもよいことを意味する。共存水の少ない状態で後段重合の温度に長時間保つたのち水を添加したのでは、高溶融粘度のPASが得られないで好ましくない。

#### (4) 後処理

本発明の重合方法における後処理は、常法によつて行なうことができる。すなわち、後段重合反

応の終了後、冷却した生成物スラリーをそのままあるいは水分などで稀釈したから沪別し、水洗沪別を繰り返して乾燥することにより、PASを得ることができる。

#### 5 生成PAS

本発明の方法により得られるPASは、1000ボイズ以上の高溶融粘度をもちかつ実質的に線状なので、強韌な耐熱性フィルム、シート、繊維等に極めて容易に成形加工することができる。さらにまた、このPASは射出成形、押出成形、回転成形などによつて種々のモールド物に加工することができるが、これは肉厚のものであつてもクラックが入り難い。

更に本発明の重合体にカーボン黒、炭酸カルシウム粉末、シリカ粉末、酸化チタン粉末等の粉末状充填材、又は炭素繊維、ガラス繊維、アスベスト、ポリアラミド繊維などの繊維状充填剤を充填して使用することができる。

本発明はまたポリカーボネート、ポリエニレンオキシド、ポリスルフォン、ポリアリーレン、ポリアセタール、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリスチレン、ABSなどの合成樹脂の一種以上を混合して使用することもできる。

#### 実験例

##### 25 実施例 1

###### (1) 前段重合

20リットルオートクレーブにN-メチル-2-ピロリドン（以下NMPと略記する）11.0kgと46.02重量%のNa<sub>2</sub>Sを含むNa<sub>2</sub>S<sub>5</sub>水塩結晶（長尾ソーダ社製）4.239kg（Na<sub>2</sub>Sとして25.0モル）を仕込、窒素雰囲気下に約2時間かけて攪拌しながら徐々に203°Cまで昇温して、水1.585kg、NMP1.96kgおよび0.58モルのH<sub>2</sub>Sを留出させた。この場合、系中の水の量はNa<sub>2</sub>S1モル当り約1.6モルになつてゐる。

130°Cまで冷却したのち、パラジクロルベンゼン（以下p-DCBと略記する）3.59kg（24.42モル）とNMP3.17kgとを加えて210°Cで10時間重合させて、前段重合スラリー（S-1）を得た。

40 スラリー中の残存p-DCB量をガスクロマトグラフ法によつて求め、前記の転化率を算出する式(回)に従つてp-DCB転化率を求めた。転化率は95.0モル%であつた。

スラリー100gをとり、そのまま吸引沪過して

液状成分を除去した。次いで固体分を約1kgの脱イオン水中に分散させ、再度吸引沪過して、生成PPSを洗净した。この様な操作を3回くり返したのち、100°Cで2時間乾燥して(空気雰囲気下)、ポリフェニレンスルトイド(PPS)粉を得た。これを予熱なしに320°Cで30秒間溶融プレスして得たプレスシートについて、高化式フローテスター(島津製作所製)を用いて310°C(予熱5分)で溶融粘度を測定した。剪断速度200sec<sup>-1</sup>に換算して105ボイズであった。

## (2) 後段重合

スラリー(S-1)754g(仕込Na<sub>2</sub>Siモル相当)を1リットルオートクレープに仕込み、水52.2g(全水量として4.5モル/Na<sub>2</sub>Siモルになる)を添加し、窒素雰囲気下に250°Cに昇温して10時間重合させた。p-DCBの転化率は99.0%であった。冷却後、孔眼寸法約0.1mmの篩でパール状PPSをNMP、PPSオリゴマー等から篩別した。次いで、脱イオン水でくり返し洗净したのち、100°Cで3時間乾燥して、下記のような粒度分布(水篩法による)をもつPPSを得た。収率は約84%であった。ここで言う収率とは、重合モノマーが全て高重合のPASに転化したと仮定した量(理論量)に対する回収されたパール状PASの割合である。

|              |      |     |
|--------------|------|-----|
| 粒径 0.35mm以下  | 0    | 重量% |
| // 0.35~0.42 | 0.2  | //  |
| // 0.42~0.71 | 13.5 | //  |
| // 0.71~1.00 | 52.2 | //  |
| // 1.00~1.41 | 34.1 | //  |
| // 1.41mm以上  | 0    | //  |

得られたパール状PPSの見掛け比重は43g/dLであった。また、溶融粘度は5000ボイズであった。

## 実施例 2~8

S-1のスラリーを用いて実施例1と同一の操作で重合時間を1~15時間の範囲で変えて後段重合を行なつた(実施例2~5)。また、S-1のスラリーを用い、添加水分の量を変えて共存水量としてH<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>Sモル比3.0~5.0の範囲で後段重合を行なつた(実施例6~8)。いずれの場合にも、溶融粘度の高いパール状のPPSが得られた。結果は、まとめて表-2に示す通りである。

## 実施例 9~19

実施例1の前段重合とほぼ同様の方法により、

モル比(p-DCB/Na<sub>2</sub>Sモル比)、共存水量(H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>Sモル比)、仕込濃度(NMP1kg中のNa<sub>2</sub>Sモル数)、重合温度、重合時間を使って、各種前段スラリー(S-2~7、S-10~14)を得た。それについて転化率および生成PPSの溶融粘度を求めた。重合条件、結果は、表-1に示した通りである。

次に、これらのスラリーを用い、後段重合条件を表-2に示すように変えて、後段重合を行なつた。結果は、表-2に示す通りであつた。いずれの場合にも、高溶融粘度でほとんどの場合パール状の粒子を得ることができた。

## 比較例 1

前段重合スラリー(S-1)754gを1リットルオートクレープに仕込み、水は添加せずに、窒素雰囲気下に250°Cで10時間後段重合を行なつた。

冷却後、吸引沪過してPPSをNMPから分離した。次いで、このPPSを脱イオン水でくり返し洗净したのち、100°Cで5時間乾燥して、微粉状のポリマーを得た。収率98%、溶融粘度80ボイズ、見掛け比重は12g/dLであった(結果を表2にまとめてある)。

## 比較例 2

前段重合スラリー(S-1)754gを1リットルオートクレープに仕込み、水を115.2g添加し(全水量8.0モル)、窒素雰囲気下に235°Cで10時間後段重合を行なつた。

冷却後、比較例1と同様にしてPPSを回収した。細かい砂状のポリマーが得られた。収率97%、溶融粘度は410ボイズであり、後段重合で水が多くすると溶融粘度が高くならないことが判る(結果を表2に示してある)。

## 比較例 3

共存水の量をNa<sub>2</sub>Siモル当たり2.5モルとした以外は、実施例1とほとんど同じ手順で210°Cで10時間重合を行なつて、前段重合スラリー(S-8)を得た。転化率89.8%、前段PPSの溶融粘度は5ボイズ以下であった(結果を表1にまとめてある)。

このスラリー770gを1リットルオートクレープに仕込み、水36gを追加して、窒素雰囲気下に250°Cで10時間後段重合を行なつて、顆粒状のPPSを得た。収率78%、PPSの溶融粘度は430ボイズであった。前段重合の水量が多くすると溶融

粘度が高くならず、また後段重合後のスラリーは悪臭がして分解ぎみであつた（結果を表2にまとめてある）。

## 比較例 4

20リットルオートクレーブにNMP12.0kg、46.02重量%のNa<sub>2</sub>Sを含むNa<sub>2</sub>S<sub>5</sub>水塩結晶4.07kg（Na<sub>2</sub>Sとして24.0モル）、p-DCB3.705kg（25.20モル）を仕込み、水抜きせずに窒素雰囲気下に210°Cで20時間反応させて、前段重合スラリー（S-9）を得た。転化率は、83.0%、前段で得られたPPSの溶融粘度は5ボイズ以下であつた（結果を表1にまとめてある）。

このスラリー（S-9）824gを1リットルオートクレーブに仕込み、窒素雰囲気下に250°Cで10時間後段重合を行なつたところ、分解が起つて、重合は進行しなかつた。少量得られた顆粒状PPSの溶融粘度は、20ボイズ以下であつた（結果を表2にまとめてある）。

## 比較例 5

比較例4で得た前段重合スラリー（S-9）824gを1リットルオートクレーブに仕込み、水は添加せずに、窒素雰囲気下に210°Cで更に30時間重合を行ない、結局、Na<sub>2</sub>S<sub>1</sub>モル当り約5.1モルの共存下の存在下に210°Cで通算50時間重合を行なつたところ、反応液は悪臭がして分解していた。少量回収されたPPSの溶融粘度は、20ボイズ以下であつた。

## 比較例 6

前段重合スラリー（S-5）898g（Na<sub>2</sub>S仕込量1.2モル相当）を1リットルオートクレーブに仕込み、窒素雰囲気下に250°Cで昇温して5時間重合を行なつて、反応を完結させた。冷却後、150gをサンプリングし、転化率を算出する式④に従つて転化率および生成PPSの溶融粘度を求めた。

転化率99.2モル%

PPSの溶融粘度82ボイズ

次いで、残りのスラリーに水57.6gを添加し（全量で4.5モル）、窒素雰囲気下に250°Cに再昇温して、10時間反応させて、砂状ないし顆粒状のPPSを得た。収率68%、見掛け比重31g/d、溶融粘度900ボイズであつた。粒度分布は、次に示す通りであつた。

粒径0.105mm以下

0 重量%

|               |      |    |
|---------------|------|----|
| // 0.105~0.35 | 24.3 | // |
| // 0.35~0.42  | 12.7 | // |
| // 0.42~0.71  | 43.5 | // |
| // 0.71~1.00  | 10.8 | // |
| // 1.00~1.41  | 5.0  | // |
| // 1.41mm以上   | 3.7  | // |

前段重合で転化率が余りに大となると、本発明の条件で後段重合しても溶融粘度は大とならない。

## 10 実施例 20

10リットルオートクレーブのNMP4500gと、46.02重量%のNa<sub>2</sub>Sを含むNa<sub>2</sub>S<sub>5</sub>水塩結晶1696g（Na<sub>2</sub>Sとして10モル）とを仕込み、窒素雰囲気下に徐々に202°Cまで昇温しながら水683g、NMP417gおよび0.31モルのH<sub>2</sub>Sを留出させた。この場合、系中の水の量はNa<sub>2</sub>S<sub>1</sub>モル当り約1.33モルである。130°Cまで冷却後、p-DCB1439g（p-DCB/Na<sub>2</sub>Sモル比1.01/1.00）とNMP762gとを加え、210°Cで10時間重合を行なつて、前段重合スラリーを得た。これを少量サンプリングして調べたところ、転化率は93.5%、生成PPSの溶融粘度は約100ボイズであつた。

次いで、この前段重合スラリーを冷却せずに、水466gを窒素で圧入し（全水量として、Na<sub>2</sub>S<sub>1</sub>モル当り4.0モルになる）、260°Cに昇温して10時間後段重合を行なつた。p-DCBの転化率は99.4%であつた。以下、実施例1と同様にパール状のPPSを回収した。ポリマー収率86%、溶融粘度7400ボイズであつた。

## 30 比較例 7

前段重合スラリー（S-1）754gを1リットルオートクレーブに仕込み、水は添加せずに（全水量はNa<sub>2</sub>S<sub>1</sub>モル当り1.6モル）、窒素雰囲気下に250°Cに昇温して5時間重合を継続して、反応を完結させた。次いで、冷却せずに、水52.2gを窒素ガスで圧入した。温度は一旦約220°Cまで低下したが、更に加熱して250°Cまで回復したところ、ただちに加熱を中止し、冷却した（冷却造粒法）。実施例1と同様の操作で回収を行なつて、

40 顆粒状（非球状）のPPSを得た。p-DCBの転化率99.3%、収率70%、PPSの溶融粘度260ボイズであつた。なお、得られたPPSの粒度分布は、比較例6のものに類似していた。

## 比較例 8

$\text{Na}_2\text{S}$ 1モル当り1.6モルの $\text{H}_2\text{O}$ を含む条件で210°C/10時間の重合を行なつて得たスラリー(S-1)754gを1リットルオートクレーブに仕込み、水52.2g(全水量として $\text{Na}_2\text{S}$ 1モル当り4.5モルになる)を添加し、窒素雰囲気下に室温から250°Cまで約1時間かけて昇温した。250°Cに到達後、ただちに冷却した。 $p$ -DCBの転化率は95.8%であつた。以下、実施例1と同様に後処理を行なつた。顆粒状(非球状)のPPSが得られた。ポリマー収率は約68%、溶融粘度は400ポイズであつた。

実施例21

実施例1と全く同じ条件で前段重合を行ない、

250°Cで10時間後段重合を行なつた。次いで、攪拌を止めたまま250°Cに30分間保つたのち、攪拌を止めた状態で約2時間かけて室温まで冷却した。以下、実施例1と全く同様の後処理を行なつて、ほぼパール状のPPSを得た。収率83%、溶融粘度5400ポイズであつた。

得られたPPSの粒度分布は実施例1とほぼ同じであり、個々の粒子は偏平になつたり融着したりしていなかつた。従つて、パール状の粒子は後段重合後の冷却の過程でできてくるのではなく、後段重合中に形成されて、徐々に融着しない程度に硬化していくものと考えられる。

表1 前段重合スラリー

| スラリー | 重合条件   |  |  |                  |                  | 前段転化率<br>(モル%) | 生成ポリマーの粘度<br>η <sub>1</sub> | 備考  |
|------|--|--|--|------------------|------------------|----------------|-----------------------------|-----|
|      | 仕込濃度<br>( $\text{Na}_2\text{S}$ モル/<br>1kgNMP) | モノマー比<br>(P-DCB/<br>$\text{Na}_2\text{S}$ モル比) | 共存水量<br>( $\text{H}_2\text{O}$ /<br>$\text{Na}_2\text{S}$ モル比) | 重合<br>温度<br>(°C) | 重合時<br>間<br>(時間) |                |                             |     |
| S-1  | 2.00   | 1.00   | 1.6  | 210              | 10               | 95.0           | 105                         | 実施例 |
| 2    | 〃  | 〃  | 〃  | 〃                | 5                | 90.8           | 50                          | 〃   |
| 3    | 〃  | 〃  | 〃  | 〃                | 20               | 96.7           | 250                         | 〃   |
| 4    | 〃  | 〃  | 1.1  | 〃                | 10               | 95.6           | 125                         | 〃   |
| 5    | 〃  | 1.02   | 1.3  | 〃                | 10               | 96.0           | 94                          | 〃   |
| 6    | 〃  | 1.00   | 1.4  | 〃                | 10               | 95.7           | 84                          | 〃   |
| 7    | 〃  | 〃  | 2.0  | 〃                | 10               | 95.1           | 45                          | 〃   |
| 8    | 〃  | 〃  | 2.5  | 〃                | 10               | 89.8           | <5                          | 比較例 |
| 9    | 〃  | 1.05   | 5.1  | 〃                | 20               | 83.0           | <5                          | 〃   |
| 10   | 〃  | 1.00   | 1.4  | 〃                | 1                | 56.4           | 5                           | 実施例 |
| 11   | 〃  | 〃  | 〃  | 〃                | 3                | 77.3           | 5                           | 〃   |
| 12   | 〃  | 1.01   | 1.5  | 220              | 5                | 92.4           | 45                          | 〃   |
| 13   | 〃  | 〃  | 〃  | 230              | 5                | 94.5           | 35                          | 〃   |
| 14   | 2.50   | 1.01   | 1.4  | 210              | 10               | 93.2           | 40                          | 〃   |

表2 後段重合結果

| No.   | 後段重合条件         |                                    |   |                  |                  | 後段<br>転化<br>率<br>(%) | 収率<br>(%) | 溶融粘度<br>$\eta_2^{\frac{1}{2}}$<br>(ボイズ) | $\eta_2^{\frac{1}{2}}/\eta_1^{\frac{1}{2}}$ | 備 考                 |
|-------|----------------|------------------------------------|---|------------------|------------------|----------------------|-----------|---|---|---------------------|
|       | 前段<br>スラ<br>リー | P-DCB/<br>Na <sub>2</sub> Sモ<br>ル比 | 共存水<br>量<br>(H <sub>2</sub> O/<br>Na <sub>2</sub> Sモ<br>ル比) | 重合<br>温度<br>(°C) | 重合<br>時間<br>(時間) |                      |           |   |   |                     |
| 実施例 1 | S-1            | 1.00                               | 4.5   | 250              | 10               | 99.0                 | 84        | 5000                                    | [48]  | パール状                |
| " 2   | "              | "                                  | "   | "                | 1                | 97.4                 | 72        | 1300                                    | [12]  | "                   |
| " 3   | "              | "                                  | "   | "                | 3                | 98.6                 | 74        | 2100                                    | [20]  | "                   |
| " 4   | "              | "                                  | "   | "                | 5                | 98.6                 | 79        | 3060                                    | [29]  | "                   |
| " 5   | "              | "                                  | "   | "                | 15               | 99.3                 | 82        | 4800                                    | [46]  | "                   |
| 比較例 1 | "              | "                                  | 1.6   | "                | 10               | 99.6                 | 98        | 80                                      |   | 微 粉                 |
| 実施例 6 | "              | "                                  | 3.0   | "                | "                | 98.9                 | 78        | 3200                                    | [30]  | パール状                |
| " 7   | "              | "                                  | 4.0   | "                | "                | 98.9                 | 83        | 4500                                    | [43]  | "                   |
| " 8   | "              | "                                  | 5.0   | "                | "                | 99.1                 | 85        | 3400                                    | [32]  | "                   |
| 比較例 2 | "              | "                                  | 8.0   | 235              | 10               | 98.7                 | 97        | 410                                     |   | 細砂状                 |
| 実施例 9 | S-2            | "                                  | 4.5   | 250              | 10               | 98.7                 | 79        | 3300                                    | [66]  | パール状                |
| " 10  | S-3            | "                                  | "   | "                | "                | 99.5                 | 79        | 3800                                    | [15]  | 顆粒状(非球)             |
| " 11  | S-4            | "                                  | "   | "                | "                | 99.0                 | 83        | 5000                                    | [40]  | パール状                |
| " 12  | S-5            | 1.02                               | "   | "                | "                | 99.2                 | 86        | 3500                                    | [37]  | "                   |
| " 13  | S-6            | 1.00                               | "   | "                | "                | 98.9                 | 82        | 7000                                    | [83]  | "                   |
| " 14  | S-7            | "                                  | "   | "                | "                | 98.9                 | 83        | 5600                                    | [124]                                       | "                   |
| 比較例 3 | S-8            | "                                  | "   | "                | "                | 98.5                 | 78        | 430                                     |   | 顆粒状(非球)、<br>分解      |
| " 4   | S-9            | 1.05                               | 5.1   | "                | "                | 98.8                 | -         | <20                                     |   | 顆粒状(非球)、<br>分解      |
| 実施例15 | S-10           | 1.00                               | 4.5   | "                | "                | 98.4                 | 69        | 1800                                    | [360]                                       | 顆粒状、分解の<br>徵候かすかに有  |
| " 16  | S-11           | "                                  | "   | "                | "                | 98.6                 | 81        | 2100                                    | [420]                                       | パール状、分解<br>の徵候かすかに有 |
| " 17  | S-12           | 1.01                               | 4.5   | 260              | 10               | 99.3                 | 86        | 6000                                    | [133]                                       | パール状                |
| " 18  | S-13           | 1.01                               | 4.5   | 260              | 10               | 99.3                 | 85        | 5200                                    | [149]                                       | "                   |
| " 19  | S-14           | 1.01                               | 4.0   | 255              | 10               | 99.2                 | 87        | 3000                                    | [75]  | "                   |

(※)  $[\eta_2^{\frac{1}{2}}/\eta_1^{\frac{1}{2}}]$ : 後段重合による溶融粘度上昇倍率

第3部門(3) 特許法第64条の規定による補正の掲載 平4.5.28発行

昭和59年特許願第126725号（特公昭63-33775号、昭63.7.6発行の特許公報3(3)-60〔823〕号掲載）については特許法第64条の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

Int. C1.<sup>5</sup> 特許第1645202号  
C 08 G 75/02 識別記号 庁内整理番号  
NTX 7167-4J

記

1 「特許請求の範囲」の項を「1 有機アミド溶媒中でアルカリ金属硫化物とジハロベンゼンを主成分とするジハロ芳香族化合物とを反応させてポリアリーレンスルフイドを得る方法において、この反応を少なくとも下記の二段階で行なうことを特徴とする、溶融粘度が1000ボイス以上のポリアリーレンスルフイドの製造法（ただし、本発明において溶融粘度は310°Cで剪断速度200（秒）<sup>-1</sup>で測定したものである）。

- (1) 仕込アルカリ金属硫化物1モル当り0.5～2.4モルの水が存在する状態で、180～235°Cの温度で反応を行なつて、溶融粘度5～300ボイスのポリアリーレンスルフイドをジハロ芳香族化合物の転化率50～98モル%で生成させる工程、
- (2) 仕込アルカリ金属硫化物1モル当り2.5～7.0モルの水が存在する状態となるように水を添加すると共に245～290°Cの温度に昇温して、溶融粘度が充分上昇するまで上記の反応を継続する工程。」と補正する。

2 第3欄36～37行「ジハロ…化合物」を「ジハロベンゼンを主成分とするジハロ芳香族化合物」と補正する。

3 同欄41行「(1)」の次に「仕込」を挿入する。

4 第4欄2行「(2)」の次に「仕込」を挿入する。

5 第5欄29～32行「本発明…特に、」を「アルカリ金属硫化物と反応させるジハロ芳香族化合物としては、例えば特開昭59-22926号公報に記載されているような、」と補正する。

6 同欄40行「などが好ましい。なかでも、」を「などがあるが、本発明では、ジハロベンゼンを主成分とするジハロ芳香族化合物を使用し、特に、そのなかでも、」と補正する。

7 第6欄12～13行「上記…化合物」を「上記ジハロベンゼンを主成分とするジハロ芳香族化合物」と補正する。

8 第7欄10行「前段重合では、」の次に「仕込」を挿入する。

9 第10欄34行「水の量は」の次に「仕込」を挿入する。

10 第11欄14行「4.5モル/」の次に「仕込」を挿入する。